



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 35 35 378.3  
㉑ Anmeldetag: 3. 10. 85  
㉒ Offenlegungstag: 16. 4. 87

**Behördenamt**

**DE 3535378 A1**

⑦ Anmelder:

Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der  
Wissenschaften e.V., 3400 Göttingen, DE

⑦A Vertreter:

Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys.  
Dr.; Weickmann, F., Dipl.-Ing.; Huber, B.,  
Dipl.-Chem.; Liska, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Prechtel,  
J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., PAT.-ANW., 8000 München

⑦B Erfinder:

Fromm, Eckehard, Dipl.-Phys. Dr., 7000 Stuttgart,  
DE; Wulz, Hans-Georg, Dipl.-Phys. Dr., 7990  
Friedrichshafen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤A Pulverförmiger Wasserstoff-Speicherwerkstoff und seine Herstellung

Ein pulverförmiger Hydridspeicherwerkstoff weist einen  
Gehalt an wenigstens einem als Hydrier/Dehydrierkatalysa-  
tor wirksamen pulverförmigen Nebengruppen-Metall oder  
-Metalloxid, wie z. B. Palladium,  $\text{pd}(\text{Al}_2\text{O}_3)$  und/oder Pd be-  
schichtetes Kupfer im Speichermaterial auf.

**DE 3535378 A1**

## Patentansprüche

1. Pulverförmiger Hydridspeicherwerkstoff, gekennzeichnet durch einen Gehalt an wenigstens einem als Hydrier/Dehydrierkatalysator wirksamen pulverförmigen Nebengruppen-Metall oder Metalloxid im Speichermaterial.
2. Hydridspeicherwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das pulverförmige, als Hydrier/Dehydrierkatalysator wirksame Metall als Überzug auf einem metallischen oder nichtmetallischen Träger vorliegt.
3. Hydridspeicherwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz Palladium,  $\text{Pd}(\text{Al}_2\text{O}_3)$  und/oder Pd beschichtetes Kupfer ist.
4. Hydridspeicherwerkstoff nach Anspruch 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens 0,01 Gew.-% an katalytisch aktivem Nebengruppenmetall.
5. Hydridspeicherwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch eine schwach oxidierte, kontaminierte Sorptionsschicht.
6. Hydridspeicherwerkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen Basiswerkstoff aus FeTi,  $\text{LaNi}_5$ , Mischmetall-Ni<sub>5</sub> oder TiVMn-Legierungen.
7. Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen, kontaminationsbeständigen Hydridspeicherwerkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß einem Speicherwerkstoffpulver ein oder mehrere als Hydrier/Dehydrierkatalysatoren wirksame Metalle und/oder Metalloxide bzw. Gemische davon zugesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Metalle bzw. Oxide als Katalysator der Nebengruppen I und VIII des periodischen Systems der Elemente zugesetzt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysatormetall oder -oxid auf einem metallischen oder nichtmetallischen Trägermaterial verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren die Elemente der Pt-Metallgruppe zugesetzt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Palladium und/oder Palladium-beschichtetes Aluminiumoxid zugesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator ein mit einem Hydrierkatalysator beschichtetes Metallpulver verwendet wird, das die Wärme besser leitet als der Speicherwerkstoff.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator ein mit Pd beschichtetes Kupferpulver zugesetzt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Speicherwerkstoff-Katalysatorgemisch in einer schwach oxidierenden, kontaminierenden Atmosphäre vorbehandelt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung in Atmosphären mit Sauerstoffaktivitäten von  $10^{-6}$  bis  $10^{-1}$  bar durchgeführt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß als oxidierende, kontaminierende At-

mosphäre Luft verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung (Kontamination) mehrmals hintereinander durchgeführt wird und daß die Gesamtvorbehandlungsdauer mindestens eine Minute beträgt.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Wasserstoff-Speicherwerkstoffe mit verbesserter Kontaminationsbeständigkeit sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Wasserstoff ist ein Gas, das in vielen technischen Prozessen und in der Speicherung von Energie weite Verwendung findet. Es besteht daher ein großes Interesse, Wasserstoff zu speichern. Eine der Möglichkeiten, Wasserstoff zu speichern ist seine reversible Überführung in ein Metallhydrid. Besonders in den letzten Jahren hat die Bedeutung dieser kompakten und sicheren Speicherform als pulverförmige Hydride zugenommen. Ihre Energiedichte ist mit  $10 \text{ kJ/cm}^3$  Speichervolumen etwa gleich groß wie diejenige von flüssigem Wasserstoff und etwa zehnmal so groß wie diejenige von Wasserstoff in Druckflaschen bei etwa 200 bar.

Bei der Wasserstoffspeicherung wird zunächst Wasserstoff reversibel an der Oberfläche eines Speichermaterials gebunden und dann im Speicherwerkstoff gelöst bzw. als Hydrid ausgeschieden.

Um hohe Be- und Entladegeschwindigkeiten zu erreichen, müssen Speicherwerkstoffe im pulverförmigen Zustand mit großer Oberfläche vorliegen. Da jedoch der Speicherwerkstoff, in der Regel ein Metall bzw. eine Metallegierung, an seiner Oberfläche mit der Luft reagiert, bilden sich Oxidschichten, die den Speicherwerkstoff überziehen. Es hat sich nun gezeigt, daß Verunreinigungen der Oberfläche des Speicherwerkstoffes, wie z. B. Oxidschichten, die Wasserstoffaufnahme behindern und zu einem völligen Verlust der Speicherkapazität führen können. Diese Hemmung der Absorption läßt sich jedoch durch geeignete Vorbehandlungen beseitigen, die unter dem Begriff "Aktivierung von Speicherwerkstoffen" zusammengefaßt werden. Dabei wird die Oxidschicht im Vakuum, in einer Wasserstoff- oder seiner Edelgasatmosphäre auf mechanischem Wege oder chemisch durch eine Glühbehandlung entfernt oder modifiziert. So ist z. B. bei FeTi ein wiederholtes Begasen mit mehreren bar Wasserstoff bei  $400^\circ\text{C}$  und Abpumpen erforderlich. Bei  $\text{LaNi}_5$  genügen bereits wenige Spülungen mit Wasserstoff bei Raumtemperatur. Durch diese Aktivierungsverfahren erreichen die Speicherwerkstoffe eine maximale Absorptionsgeschwindigkeit sowie eine größtmögliche Beladungskapazität. Die Intensität der Speicheraktivierung ist unterschiedlich. Bereits durch geringe Mengen an Verunreinigungen im Wasserstoff von nur wenigen ppm wie z. B.  $\text{O}_2$ , CO,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , können aktivierte Speicherwerkstoffe wieder passiviert werden.

Dies schränkt den technischen Gebrauch solcher Werkstoffe ein, da sie nur mit reinstem Wasserstoff betrieben werden können. Sonst verlieren sie ihre Speichereffizienz nach wenigen Be- und Entladezyklen. Auch die technisch und wirtschaftlich äußerst interessante Absorption von Wasserstoff aus Stadtgas ist daher mit oxidationsempfindlichen Speicherwerkstoffen nicht möglich.

Die  $\text{H}_2$ -Aufnahme in den Speicher ist abhängig von der Zeit, dem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Druck und der Temperatur, bei welcher die Beladung stattfindet. Sie erfolgt in folgenden

Schritten:

1. Antransport des Wasserstoffs und Physisorption auf der Oberfläche. Dieser Teilschritt spielt bei Raumtemperatur keine die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Rolle.
2. Dissoziation der  $H_2$ -Moleküle auf der Oberfläche (Metall, Hydrid, Oxid- und/oder Suboxidschichten) und anschließende Chemisorption der H-Atome.
3. Eintritt der H-Atome in die Oberflächenschichten und anschließende Permeation durch diese Schicht.
4. Eintritt des Wasserstoffs in das Gitter und Diffusion im Innern der Speicherlegierung mit anschließender Hydridbildung.

Der letzte Teilschritt läuft bei pulverförmigen Proben schnell ab und ist daher nicht geschwindigkeitsbestimmend. Die Kinetik der Wasserstoffaufnahme und -abgabe wird im wesentlichen durch die Dissoziation der  $H_2$ -Moleküle auf der Oxidschicht oder durch eine langsame Diffusion des atomaren Wasserstoffes durch diese Oxidschicht bestimmt. Die Wasserstoffaufnahme aktivierter Proben wird dadurch erklärt, daß die Dissoziation der  $H_2$ -Moleküle an den metallischen oder suboxidischen Strukturen in der Sorptionsschicht relativ leicht erfolgen kann.

Um die zuvor beschriebene Empfindlichkeit der Speicherwerkstoffe gegenüber einer Oberflächenkontamination und der damit einhergehenden Desaktivierung zu verringern, wurden verschiedene Verfahren vorgeschlagen. Die DE-OS 32 47 360 beschreibt verbesserte Aktivierungsbedingungen beim Magnesiumhydrid-Mg-Wasserstoff-Speicher mittels einer Dotierung von Magnesiumhydrid bzw. von metallischem Mg in fein verteilter Form durch einen Kontakt mit einer Lösung eines Übergangsmetall-Komplexes bzw. einer Übergangsmetall-organischen-Verbindung. Dabei wird das jeweilige Übergangsmetall in äußerst feiner Verteilung auf die Oberfläche der Magnesiumhydrid- bzw. Magnesiumpartikel abgeschieden und übernimmt somit die Rolle eines Katalysators bei den Hydrier- und Dehydrierprozessen des Speicherwerkstoffes. Trotz der verbesserten Aktivierungsbedingungen sind diese Magnesiumspeicher so luftempfindlich, daß alle Handhabungen, sogar die Destillation der Lösungsmittel, unter einer Argonatmosphäre durchgeführt werden müssen.

Boes und Züchner (Z. Naturforsch. 31 A, 754 bis 759 (1976)) beschreiben ein Verfahren, bei welchem reaktive Metalle mit einem Pd-Film überzogen wird. Auf diese Weise wird ein an der Luft handhabbares Material erhalten. In der DE-PS 32 34 671 wird eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens beschrieben. Hierbei wird in einem Zweistufenverfahren zunächst die Oxidhaut auf einem FeTi-Speicherwerkstoff abgebeizt und anschließend durch Ionenaustausch eine dünne Pd-Schicht auf die reaktivierte Oberfläche aufgebracht.

Die Erfindung hat das Ziel, einen Hydridspeicherwerkstoff zu schaffen, der die beschriebenen Nachteile der bekannten Speicherwerkstoffe nicht aufweist und insbesondere einfach herstellbar ist und der durch Luft nicht kontaminiert und damit inaktiviert wird.

Dies wird erfindungsgemäß erreicht durch einen pulverförmigen Hydridspeicherwerkstoff, der gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an wenigstens einem als Hydrid/Dehydrierkatalysator wirksamen pulverförmigen Nebengruppenmetall oder -Metalloxid.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die

mehr oder weniger aufwendigen Herstellungsverfahren, wie sie nach dem Stand der Technik beschrieben sind, nicht notwendig sind, da allein schon das Zumischen von einem oder mehreren Hydrier/Dehydrier-Katalysatoren zum Speicherwerkstoffpulver eine Reaktivierung des Systems ergibt, die sich durch eine der zuvor erwähnten üblichen Aktivierungen mit Wasserstoff noch beschleunigen läßt.

Erfindungsgemäße Speicherwerkstoff-Pulvergemische behalten überraschenderweise nach milder Kontamination unter schwach oxidierenden Bedingungen nicht nur ihre Speicherkapazität bei, sondern sind darüber hinaus auch noch so unempfindlich gegenüber oxidierenden Substanzen, daß sie ohne weiteres an Luft gelagert werden können. Dies ist besonders deshalb überraschend, weil mit der aufwendigen Oberflächenbeschichtung der Speicherwerkstoffteilchen nach DE-OS 32 47 360 die Oxidationsempfindlichkeit nicht beseitigt werden konnte.

Unter den erfindungsgemäß zugesetzten Hydrier/Dehydrierkatalysatoren sind die Elemente der I und VIII Nebengruppe und im besonderen die Pt-Metalle bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist Pd. Im Gegensatz zum Stand der Technik ist es bei der Erfindung nicht notwendig, die Metalle als Katalysatoren auf eine oxidfreie Metalloberfläche aufzubringen. Es genügt schon der relativ lose Kontakt zwischen Katalysatormetall und Speicherwerkstofflegierung in einer Pulvermischung, um für den Wasserstoff leicht passierbare Reaktionswege bei Raumtemperatur zu schaffen. Weiter zeigte sich, daß anstelle von Palladiumpulver als Katalysator auch andere Metalle, wie z. B. die zuvor erwähnten Metalle der Nebengruppenelemente verwendet werden können. Es eignen sich aber erfindungsgemäß alle Metalle und Metallegierungen, die als Katalysatoren für Hydrier- und Dehydrierverfahren verwendet werden können. Besonders zweckmäßig wird der billige Hydrierkatalysator  $Pd(Al_2O_3)$  (Palladium beschichtetes  $Al_2O_3$ -Pulver) verwendet, der genauso gute Aktivierungsergebnisse ergibt, wie der reine Palladiumkatalysator. Die Katalysatormenge beträgt zweckmäßig mindestens 0,01 Gew.-% und kann im allgemeinen zwischen etwa 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen etwa 2 und 15 Gew.-% liegen, bezogen auf die Summe von Speicherwerkstoff und Katalysatorzusatz. Die optimale Menge läßt sich leicht durch Vorversuche feststellen, wobei in speziellen Fällen die oben erwähnten Grenzbedingungen auch über- oder unterschritten werden können, z. B. dann, wenn das Katalysatormetall nur als Beschichtung eines Trägermaterials vorliegt. Dabei gelten die angegebenen Untergrenzen für die Katalysatoren als solche, die Obergrenzen eher für trägerhaltige Katalysatoren.

Wasserstoff-Speicherstoffe sind intermetallische Verbindungen. Sie lassen sich in vier binäre Grundtypen mit den allgemeinen Formeln AB (z. B. FeTi),  $AB_5$  (z. B.  $LiNi_5$ ,  $CaNi_5$ ),  $AB_2$  (z. B.  $ZrMn_2$ ,  $TiMn_2$ ),  $A_2B$  ( $Mg_2Ni$ ) einteilen. Hiervon lassen sich auch Legierungen ableiten, bei denen A oder B ganz oder teilweise durch ähnliche Metalle ersetzt werden. Hierzu gehören Legierungen wie  $Fe_{0,85}Mn_{0,15}Ti$ ,  $Co_{0,5}Mn_{0,5}Ti$ ,  $LaNi_{4,9}Al_{0,1}$ ,  $Zr_xTi_{1-x}Mn_2$ ,  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$ ,  $TiMnV$  ( $Ti_{0,98}Zr_{0,02}V_{0,43}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5}$ ) und/oder MgCu (siehe dazu auch P. D. Goodell, G. D. Sandrock, J. Less-Comm. Met. 73 (1980), 135; Y. Osumi, H. Suzuki, A. Kato, M. Nakae, J. Less-Comm. Met. 72 (1980) 79; I. Jakob, A. Stern, A. Moran, D. Shaltiel, D. Davidov, J. Less-Comm. Met. 73 (1980) 369). Dazu gehören aber auch Legierungen mit Ce und Selte-

nen Erden (Mischmetall, Mm), wie  $\text{MmNi}_5$ ,  $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ ,  $\text{MmNi}_{5-y}\text{Cr}_y\text{-zMnz}$ ,  $\text{CaMmNi}_5$  (siehe dazu G. D. Sandroock, Proc. of Hydrogen Energy Symposium, Stockholm, Schweden, Mai 21, 1981; J. Osumi, H. Suzuki, A. Kato, K. Oguro, M. Nakae, J. Less-Comm. Met. 79 (1981) 207). Im Rahmen der Erfindung können alle diese Speicherwerkstoff-Typen verwendet werden. Bevorzugt geprüft worden sind  $\text{FeTi}$ , Mischmetall- $\text{Ni}_5$  und TiVMn-Legierungen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dem erfindungsgemäßen Speicherwerkstoff/Katalysator-Gemisch zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit außerdem ein Metallpulver zugemischt, welches eine bessere Wärmeleitfähigkeit aufweist als das Speicherwerkstoffmaterial. Beispielsweise wird zu diesem Zweck der Speicherwerkstoff mit einem Kupferpulver vermischt, welches mit einer Schicht aus einem der zuvor erwähnten Hydrierkatalysatoren, im besonderen Palladium, versehen ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Speicherwerkstoffe erfolgt einfach durch Vermischen des pulverförmigen Speicherwerkstoffs mit dem Katalysatorpulver. Das homogene Speicherwerkstoff-Katalysatorgemisch wird nach der üblichen Aktivierung vorzugsweise mindestens 1 mal für 1 Minute einer Voroxidation unterworfen. Am besten wird eine solche Voroxidation mehrmals hintereinander durchgeführt. Die Gesamtdauer der Oxidation sollte dabei 10 Minuten nicht überschreiten. Diese Oxidation kann einfach direkt mit Luft bei vermindertem Druck von mindestens  $10^{-6}$  bar bis höchstens  $10^{-1}$  bar durchgeführt werden. Vorzugsweise wird der Speicherwerkstoff dabei 3 bis 4 mal für jeweils 1 bis 3 Minuten Luft bei etwa  $10^{-2}$  bar ausgesetzt. Die Bedingungen der Voroxidation hängen jedoch stark vom verwendeten Speicherwerkstoff ab und können je nach dessen Zusammensetzung deutlich variieren. Eine zu schroffe Oxidation kann zum Brennen des Werkstoffgemisches führen.

Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele in Verbindung mit der Zeichnung näher erläutert werden. In der Zeichnung stellt dar

Fig. 1 eine graphische Darstellung für den nicht erfindungsgemäß vorbehandelten Wasserstoffspeicher von Beispiel 3. Behandeln mit Luft führt hier zu einem drastischen Verlust an Speicherkapazität.

Fig. 2 eine graphische Darstellung analog Fig. 1 für einen erfindungsgemäßen Wasserstoffspeicher. Behandeln mit Luft führt hier zu keiner Veränderung der Speicherkapazität.

Die Ordinate zeigt die Wasserstoffaufnahme als Atomverhältnis Wasserstoff zu Metallatomen des geladenen Speicherwerkstoffs nach 100 Sekunden in 32 bar  $\text{H}_2$ .

#### Beispiel 1

Ein aktives Speicherpulver als  $\text{FeTi}$  mit 5% Pd-Pulver wird mit Luft 30 Minuten passiviert. Nach 18stündigem Stehen der Probe bei Raumtemperatur und 32 bar Wasserstoff erfolgt eine Reaktivierung des Speichermaterials, wie sie bei dem Speicherpulver allein nur durch Aktivierungsausglühung bei  $400^\circ\text{C}$  erreicht wird.

#### Beispiel 2

Eine pulverförmige TiVMn-Legierung wird mit 10 Gew.-% Palladiumpulver bis zur Homogenität vermischt und bei  $250^\circ\text{C}$  und 32 bar  $\text{H}_2$  aktiviert. Danach

betrug nach dem dritten Hydrierzyklus die aufgenommene Menge Wasserstoff das 1,75fache des Speichermaterials. Eine dreimalige Belüftung des Materials bei  $10^{-2}$  bar für jeweils 2 Minuten ergab ein luftunempfindliches Speichermaterial, das bei einer Beladungszeit von 100 Sekunden etwa die 1,5fache Menge Wasserstoff, bezogen auf das Metall reversibel aufnehmen kann (siehe Fig. 2).

#### Beispiel 3

Die pulverförmige TiVMn-Legierung von Beispiel 2 wird ohne Pd-Pulverzusatz, wie dort beschrieben aktiviert und mit einer 3maligen Belüftung für 2 min mit  $10^{-2}$  bar Luft behandelt. Anschließendes Aussetzen der Legierung an Luft bei 1 bar und für 10 Minuten führte zu einer Passivierung des Speichers, der erst nach erneuter Aktivierung wieder Wasserstoff aufnahm (siehe Fig. 1).

#### Beispiel 4

Eine wie in Beispiel 2 reaktivierte Speicherlegierung aus TiMnV jedoch mit nur 1 Gew.-% Zusatz an Pd-Pulver wird mit  $10^{-2}$  bar Luft für 2, 4 und 2 Minuten oxidiert. Anschließende Behandlung mit Luft 1 bar und für 10 und 50 Minuten führt zu keinem Verlust der Speicheraktivität.

#### Beispiel 5

Eine pulverförmige Mischmetall- $\text{Ni}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ -Speicherlegierung wird mit 10 Gew.-%  $\text{Pd}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ -Hydrierkatalysator-Pulver bis zur Homogenität vermischt und 18 Stunden bei  $250^\circ\text{C}$  und 32 bar  $\text{H}_2$  aktiviert. Danach wird die Probe zweimal für je 2 Minuten bei  $10^{-2}$  bar belüftet. Das auf diese Weise erhaltene Speichermaterial ist luftbeständig und nimmt in 100 Sekunden in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre bei 32 bar  $\text{H}_2$  das 2,2fache an Wasserstoff, bezogen auf die Anzahl der Metallatome in der Speicherlegierung auf.

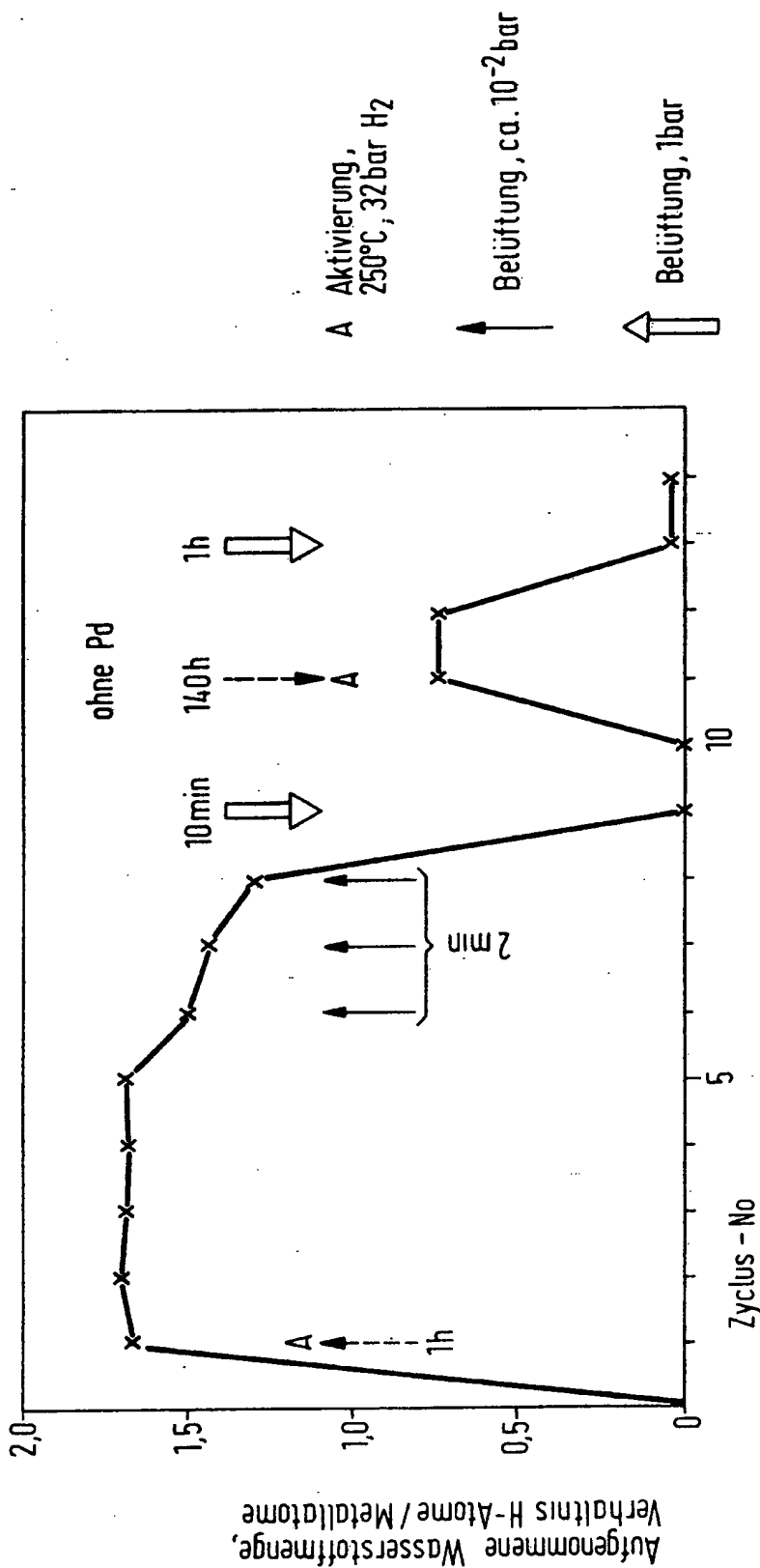
3535378

17 10

Nummer:  
Int. Cl.4:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

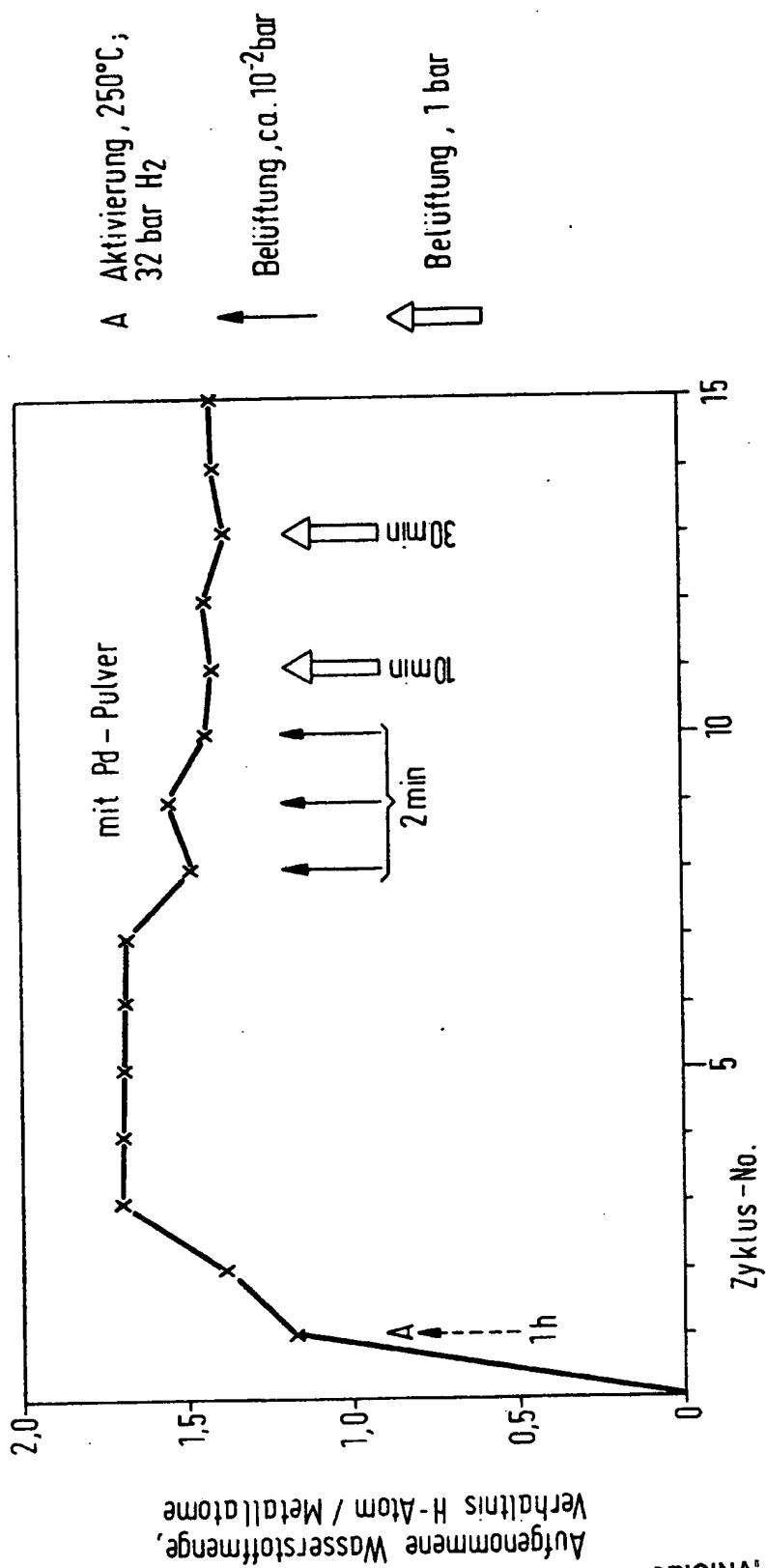
17 Okt 1985  
35 35 378  
C 01 B 6/00  
3. Oktober 1985  
16. April 1987

FIG.1



A. 10. 85

FIG. 2



ORIGINAL INSPECTED